

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-236393

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/097

(21)Application number : 2001-034497

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 09.02.2001

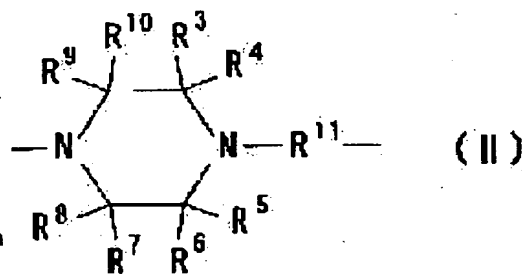
(72)Inventor : KARIBAYASHI HIDEKI
FURUKAWARA TOSHIRO
FUJII KEIICHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner having such characteristics that it is environmentally friendly and that it can form high-quality images in electrostatic charge image developing devices with a wide range of the process speed from low to high.

SOLUTION: In the electrostatic charge image developing toner having a binder resin and an electrification controlling agent as the essential components, the binder resin consists of a polyester resin obtained by the reaction of (A) polybasic acids of two or more valences or the like and (B) aliphatic diols (excluding compounds having a bisphenol-A structure) as the main components. The electrification controlling agent is a polyamine compound having the portion expressed by general formula (II) as the repeating unit. In formula, each of R³ to R¹⁰ represents a hydrogen atom or the like and R¹¹ is a 2-15C alkylene group or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-236393

(P2002-236393A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G	9/087 9/097	G 0 3 G 9/08	3 3 1 2 H 0 0 5 3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-34497(P2001-34497)

(22) 出願日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 鷹林 秀樹

埼玉県上尾市本町3-5-11

(72) 発明者 古川原 俊郎

埼玉県岩槻市岩槻5085-1

(72) 発明者 藤井 圭一

東京都練馬区東大泉4-8-3

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA08 CA28 DA03
EA03 EA10

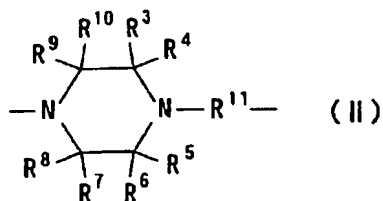
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 環境に優しく、低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において高品位な画像を提供することができる等特性を有する静電荷像現像用トナーの提供。

【解決手段】 バインダー樹脂及び帯電制御剤を必須成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂が、(A) 2価以上の多塩基酸等、(B) 脂肪族ジオールとを主成分(ただし、ビスフェノールA骨格を有する化合物を除く)として反応させて得られるポリエステル樹脂からなり、帯電制御剤が、下記一般式(II)

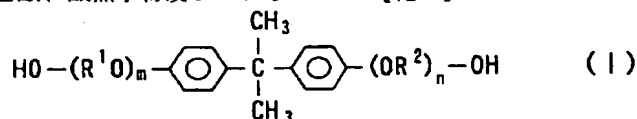
【化1】



(式中、 $R^3 \sim R^{10}$ は水素原子等を示し、 R^{11} は炭素数2~15のアルキレン基等を示す。)を繰り返し単位とするポリアミン化合物である静電荷像現像用トナー。

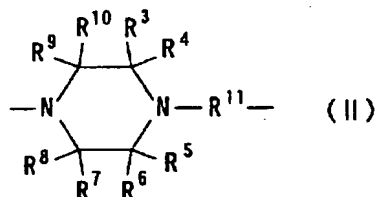
【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂及び帯電制御剤を必須成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂が、(A) 2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれら*



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、 m 、 n は、同一又は異なって0～6の整数を示し、かつ $m+n$ は0～7の整数を示す。)で表されるビスフェノール骨格を有する化合物を除く)として反応させて得られるポリエステル樹脂からなり、帯電制御剤が、下記一般式(II)

【化2】



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は水素原子又はアルキル基を示し、これらは同一又は異なってもよく、 R^{11} は、アルキル基及び/若しくはフェニル基が置換していてもよい炭素数2～15のアルキレン基、又は主鎖にフェニレン基が含まれていてもよい炭素数2～15のアルキレン基を示す。)を繰り返し単位とするポリアミン化合物であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 R^{11} が、エチレン基又は炭素数3～15のポリメチレン基である請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 ポリエステル樹脂の酸価が1～30mg KOH/gであり、水酸基価が10～100mg KOH/gである請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 ポリエステル樹脂が、2価及び3価以上の多価単量体を反応させて得られるものである請求項1～3のいずれか1項記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 バインダー樹脂が、熔融粘度の異なる2種類以上のポリエステル樹脂からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電の立ち上がりが早く、帯電安定性に優れるため、低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において、高品位な画像を提供でき、かつ環境に優しい等の優れた特性を有する静電荷像現像用トナーに関する。

*の低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と(B)脂肪族ジオールとを主成分(ただし、下記一般式(I))

【化1】

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】電子写真法の原理を利用した複写機及びプリンター等においては、セレン等の無機光導電体又はポリビニルカルバゾール等の有機光導電体で構成された感光体上に静電潜像が形成され、これに予め帯電させた乾式トナーが供給されて可視画像とする現像方法が採られている。一般に、この乾式トナーは、鉄粉等の磁性粉体を内添させた一成分系の場合には、トナー粒子相互の摩擦等によって、また二成分系の場合には、トナー粒子が磁性粉体とともに混合攪拌されて、各々トナー粒子表面を帯電させている。

【0003】一般的に、静電印刷の印刷画像品質は帯電立ち上がり性、帯電経時安定性、飽和帯電量等のトナー粒子の帯電特性によって、静電印刷の品質が大きく左右されるので、これらの物性を制御し、常時安定した状態で用いるために、トナー粒子を製造する際、通常正電荷又は負電荷付与性の帯電制御剤が内添されることが多い。

【0004】主としてセレン感光体ドラムを有する複写機若しくはプリンターの場合、正帯電性トナーが必要となるが、トナーに正電荷を付与する帯電制御剤としては、従来一般的にニグロシンが用いられてきた。しかしながら、ニグロシンは、帯電付与力は有するが、着色が激しく、近年需要が増加しているカラートナー用の帯電制御剤としては適用が難しい。また、近年化学物質に対する安全性の要求が次第に厳しくなっており、帯電制御剤においてもトナー樹脂と混練する際、あるいは実際に複写機若しくはプリンターで印刷する際に発生する揮発性有機化合物(VOC)をできるだけ少なくする必要があるが、ニグロシンは有害性のあるアニリンの残留が避けられず、また、4級アンモニウム塩は製造時或いは定着時の加熱によりアミン化合物が分解生成しやすい等、それらの点も無視できない問題となりつつある。

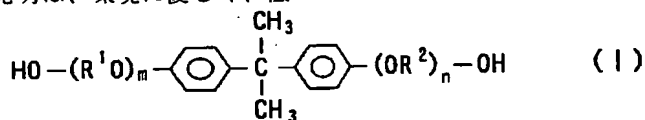
【0005】また、ビスフェノールA及びその誘導体は、環境ホルモンとして知られており、これを使用しないバインダー樹脂が求められている。ビスフェノールA及びその誘導体を使用しないポリエステル樹脂(以下本発明では非ビスフェノールA系ポリエステルという。)は、シャープメルトで、かつ紙との親和性が良好であることから、低温定着性、定着強度に優れている。しかしながら、同等の熔融粘度を有するビスフェノールA系ポリエステル樹脂に比べ、ガラス転移温度が低くなり、ト

ナーの保存性、耐ブロッキング性が悪くなるという問題があった。

【0006】その他に、一般に市販されている正帯電性帯電制御剤として、特許公報第2794797号、特許公報第1643496号等で開示されている第4級アンモニウム塩が挙げられる。これらの化合物は、無色又は淡色であることから、カラートナー用帯電制御剤としての適用も可能であるが、熱安定性が十分でなく、トナー樹脂との熔融混練の際、しばしば熱分解、着色が起きやすい。また、ニグロシンと比べて、帯電安定性は比較的良好であるが、帯電量がかなり劣るという問題を有する。

【0007】また、ポリアミンを帯電制御剤として含有する例として、特開平6-348061号公報、特開昭58-171060号公報及び特開昭51-9456号公報等があるが、特開平6-348061号公報では実施例で記載されている化合物は低融点であり、トナー樹脂と混練の際着色し易く、少なくともカラートナー用には適用し難い。一方、特開昭58-171060号公報及び特開昭51-9456号公報で開示されたポリアミンは、着色はほとんどないが、メチレン基又は置換メチレン基でアミンが連結されているため（通常は、ホルムアルデヒド又はその他のアルデヒド類の付加縮合で連結される）、混練の際の熱分解が避けられず、また該化合物自体が硬い樹脂であるため、トナー樹脂中での分散性が悪いという問題がある。このため、逆極性、低帯電成分が多くなる傾向にあり、カブリを起こし易くなる。また、現像装置内のトナー飛散が多くなる。

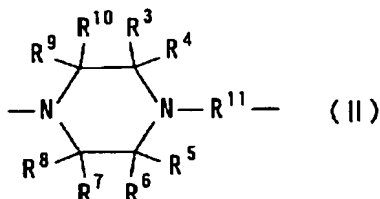
【0008】したがって、本発明は、環境に優しく、低*



【0012】（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってエチレン基又はプロピレン基を示し、 m 、 n は、同一又は異なって0～6の整数を示し、かつ $m+n$ は0～7の整数を示す。）で表されるビスフェノールA骨格を有する化合物を除く）として反応させて得られるポリエステル樹脂からなり、帯電制御剤が、下記一般式（I）

【0013】

【化4】



【0014】（式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、水素原子又はアルキル基を示し、これらは同一又は異なってもよく、 R^{11} は、アルキル基

*速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において高品位な画像を提供することができ、正電荷ポリエステルトナーで多くなりがちな逆極性、低帯電成分が非常に少なく、カブリの少ない画像が得られ、現像装置内のトナーの飛散を低減でき、また公知の帯電制御剤を用いた場合と比べて熔融粘度がほとんど変わらずに、ガラス転移温度が高くなり、さらに透明性の高いポリエステル樹脂や黒以外の着色剤を用いた場合でも帯電制御剤による色相の変化がない静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、ビスフェノールA及びその誘導体を使用せずに得られる非ビスフェノールA系ポリエステル樹脂と、公知の帯電制御剤に比べて熔融粘度をほとんど変えることなくガラス転移温度を高めることができ、ポリエステル樹脂中に微小かつ均一に分散するピペラジン系ポリアミン化合物とを必須成分とする静電荷像現像用トナーであれば、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明は、バインダー樹脂及び帯電制御剤を必須成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂が、（A）2価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上の多塩基酸化合物と（B）脂肪族ジオールとを主成分（ただし、下記一般式（I）

【0011】

【化3】

及び／若しくはフェニル基が置換していてもよい炭素数2～15のアルキレン基、又は主鎖にフェニレン基が含まれていてもよい炭素数2～15のアルキレン基を示す。）を繰り返し単位とするポリアミン化合物であることを特徴とする静電荷像現像用トナーを提供するものである。

【0015】本発明は、かかる構成をとることにより、以下の効果を奏する。

①環境ホルモンとして注目されているビスフェノールA及びその誘導体、並びに帯電制御剤に起因するアニリン、トリブチルアミンなど有害な揮発性成分を含まない環境に優しいトナーである。

②非ビスフェノールA系ポリエステル樹脂はシャープメルトで、かつ紙との親和性が良好であることから、低温定着性・定着強度に優れる反面、同等の熔融粘度をもつビスフェノールA骨格を有するポリエステル樹脂に比べガラス転移温度が低くなり、トナーの保存性、耐ブロッ

キング性が悪くなる傾向があった。ビペラジン系ポリアミン化合物を帯電制御剤として使用すると、公知の帯電制御剤に比べ、熔融粘度をほとんど変えることなく、ガラス転移温度を高めることができるため、非ビスフェノール A 系ポリエステル樹脂の欠点を補うことができる。

③帯電の立ち上がり早く、帯電安定性に優れるため、低速から高速にいたる広範囲な静電荷像現像装置において、高品位な画像を提供することができる。

④ビペラジン系ポリアミン化合物はポリエステル樹脂中に微小かつ均一に分散することから、正帯電ポリエステルトナーで多くなりがちな逆極性、低帯電成分が非常に少なく、カブリの少ない画像が得られる。また、現像装置内のトナー飛散を低減できる。

⑤帯電制御剤は無色の CCA であり、透明性の高いポリエステル樹脂及び黒以外の着色剤との組み合わせでも色相を変えることがなく、また、高い帯電付与力を有するため、これを用いた静電荷像現像用トナーは、カラートナー用帯電制御剤として好適である。

【0016】本発明はまた、かかる静電荷像現像用トナーにおいて、R¹¹が、エチレン基又は炭素数 3～15 のポリメチレン基である静電荷像現像用トナーを提供するものである。本発明はまた、かかる静電荷像現像用トナーにおいて、ポリエステル樹脂の酸価が 1～30 mg KOH/g であり、水酸基価が 10～100 mg KOH/g である静電荷像現像用トナーを提供するものである。これにより、トナーの耐湿性が良好となる。本発明はまた、ポリエステル樹脂が、2 価及び 3 価以上の多価単量体を反応させて得られるものである静電荷像現像用トナーを提供するものである。2 価の多塩基酸化合物、ジオール成分以外に、3 価以上の多塩基酸化合物、3 価以上の多価アルコール等を反応させることにより、分岐状又は網目状のポリエステル樹脂が得られ、これを用いた静電荷像現像用トナーは、高温耐オフセット性が向上するため、オイルレスヒートロール定着方式に有効である。本発明はまた、かかる静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂が、2 種類以上のポリエステル樹脂からなる静電荷像現像用トナーを提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるポリエステル樹脂は、2 価以上の多塩基酸、酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルからなる群より選ばれる 1 種以上の多塩基酸化合物と、脂肪族ジオール成分とを主成分とし、例えば脱水縮合等の方法で反応させて得られるものである。2 価の多塩基酸、酸無水物としては、例えば無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカ

ルボン酸、それらの酸無水物が挙げられる。また、それらの低級アルキルエステルとしては、アルキル残基が、好ましくは炭素数 1～6、より好ましくは炭素数 1～4 のものが挙げられる。かかる低級アルキルエステルは、上記 2 価の多塩基酸、酸無水物と低級アルコールとをエステル化反応させることにより得られる。このうち、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が特に好ましい。本発明においては、これらを 1 種以上用いることができる。

【0018】脂肪族ジオール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、さらに、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイドーテトラヒドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロラクトンジオール等のジオールを用いることも出来る。

【0019】また、本発明は性能に影響を与えない範囲において、全ジオール成分の 20 重量%以下の芳香族ジオールを併用することもできる。芳香族ジオールとしては、例えばカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等が挙げられる。ただし、上記一般式 (I) で表されるビスフェノール A 骨格を有する化合物は除く。除かれる芳香族ジオールとしては、例えばビスフェノール A、ポリオキシエチレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレン (2.0)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2.0)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2.0)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (6)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2.2)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (2.4)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン (3.3)-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【0020】本発明に用いることができる 3 価以上の多価単量体としては、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の芳香族カルボン酸またはその誘導体；あるいはソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1,

2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三官能以上のアルコール；あるいは、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、N, N-ジグリシジルアニリン、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基を有するビニル化合物の重合体、あるいは共重合体、エポキシ化レゾルシノールアセトン縮合物、部分エポキシ化ポリブタジエン、半乾性もしくは乾性脂肪酸エステルエポキシ化合物等の三官能以上の多価エポキシ化合物が挙げられる。多価エポキシ化合物を使用する場合、モノエポキシ化合物を併用すると低温定着性がさらに向上する。モノエポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエステル、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、 α -オレフィンオキサイド、モノエポキシ脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0021】本発明に用いるポリエステル樹脂は、例えば上記の原料成分を用いて、触媒の存在下、脱水縮合反応あるいはエステル交換反応を行うことにより得ることができる。この際の反応温度及び反応時間は、特に限定されるものではないが、通常150～300℃で2～24時間である。上記反応を行う際の触媒としては、例えばテトラブチルチタネート、酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート等を適宜使用する事が出来る。上記多塩基酸化合物とジオール成分の配合比（モル比）は、9/10～10/9、特に8/10～10/8が好ましい。なお、2価の多塩基酸化合物と脂肪族ジオール成分とを反応させると、直鎖状のポリエステル樹脂が得られる。また、2価及び3価以上の多塩基酸化合物と多価アルコール等とを反応させると、分岐状あるいは網目状のポリエステル樹脂が得られる。

【0022】直鎖状のポリエステル樹脂を本発明のバインダー樹脂として用いる場合における当該樹脂の数平均分子量（Mn）は、 $1.5 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ 、重量平均分子量（Mw）は $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 、その粘度が 1×10^5 ポイズとなる温度（T10⁵）が90～170℃のものであることが好ましく、より好ましくはMn： $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$ 、Mw： $4 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 、T10⁵：95～160℃である。線状ポリエステルは

定着時の溶融特性が良好であり、透明性に優れているので、色重ね時の発色性に優れ、OHPシートの投影画像が鮮明になる。

【0023】また、3価以上の多価カルボン酸、多価アルコール、多価エポキシ化合物を併用して分岐あるいは架橋ポリエステル樹脂とすると、高温での耐オフセット性が向上し、オイルレスヒートロール定着方式に適している。分岐或いは架橋ポリエステル樹脂を単独でバインダー樹脂とする場合、該樹脂のMnは $2 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ 、Mwは $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 、T10⁵は95～170℃であることが好ましく、Mn： $2.5 \times 10^3 \sim 5.5 \times 10^3$ 、Mw： $5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$ 、T10⁵：100～160℃であることがより好ましい。

【0024】樹脂の架橋化が進行すると、構造中にテトラヒドロフラン（THF）に溶融しない超高分子量の成分（THF不溶分＝ゲル分）が部分的に形成されるようになる。このTHF不溶分はTHFを溶剤とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーでは測定できないため、架橋の進んだポリエステル樹脂では、THF可溶分から算出される重量平均分子量（Mw）は小さくなる傾向がみられる。

【0025】なお、本発明でいうTHF不溶分とは、試料粉末1gを円筒濾紙にとり、ソックスレー抽出器で8時間環流した後の濾紙上の残渣を言い、通常、残渣量の初期試料量に対する割合をTHF不溶分率（ゲル分率）という。通常、分岐構造のポリエステル樹脂では本発明で定義するTHF不溶分は0であり、網目構造が大きくなるに従いTHF不溶分の値は大きくなる。トナーのTHF不溶分率は、バインダー樹脂のTHF不溶分率に比べ、混練工程等における分子鎖の切断のため減少し、一方でTHF可溶分の高分子量成分が増加する傾向がみられる。トナーに残存する樹脂由来のTHF不溶分は耐ホットオフセット性、強靱性への寄与が大きい。THF不溶分中には帯電制御剤、ワックス、着色剤等が分散しにくいことを考慮すると、バインダー樹脂中のTHF不要分率は40%以下であることが好ましい。

【0026】さらに、粘度の異なる複数のポリエステル樹脂を組み合わせて用いると、低温での定着性、高温での耐ホットオフセット性がさらに優れたトナーが得られる。これは、バインダー樹脂中の低粘度樹脂に、主に耐コールドオフセット性、低温定着性を担わせ、高粘度樹脂に、主に耐ホットオフセット性、強靱性を担わせるものである。この場合、樹脂の配合はトナーが所望の性能を得られるようにすれば良く、良好な低温定着性を得るためには、トナーのTHF可溶分のMnは2,000～5,000の範囲内であることが望ましく、2,500～4,500の範囲内であることがより望ましい。

【0027】また、良好な耐ホットオフセット性を得るためには、トナーのTHF可溶分のMwが50,000～600,000であることが好ましく、80,000

～500, 000であることがより好ましい。トナーのTHF不溶分率は所望の溶融粘度が得られればその多寡はさして問題ないが、THF不溶分中には帯電制御剤、ワックス、着色剤等が分散しにくく、帯電不均一によるトナーの飛散或いは地汚れにつながることを考慮すると、20%以下であることが好ましい。トナーのT10⁵は90～160℃のものが低温における定着性、及びオフセット性が良好なのでより好ましい。更に、95～155℃であることが特に好ましい。

【0028】トナーのガラス転移温度は、使用環境により異なるが、保存性、耐ブロッキング性の観点から、補外ガラス転移開始温度が50℃以上であることが好ましい。ポリエステル樹脂と公知の正帯電制御剤であるニグロシン染料、4級アンモニウム塩を組み合わせた場合、原料樹脂よりガラス転移温度が低下させるため、樹脂のガラス転移温度は55℃以上必要であったが、ピペラジン系ポリアミン化合物を使用した場合は逆にガラス転移温度を上昇させるため、ポリエステル樹脂のガラス転移温度は47℃以上であればよく、溶融特性の観点から72℃以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂と組み合わせた場合のガラス転移温度の低下幅は使用する帯電制御剤により異なるが、ニグロシン染料で特に大きい。

【0029】酸価は、1～30mg KOH/gであることが好ましく、1～20mg KOH/gであることがより好ましい。また、水酸基価は、10～100mg KOH/gであることが好ましく、10～60mg KOH/gであることがより好ましい。酸価、水酸基価が上記範囲であれば、トナーの耐湿性が良好となる点で好ましい。

【0030】本発明においては、バインダー樹脂として、溶融粘度の異なる2種類以上のポリエステル樹脂を用いることが好ましい。これにより、定着時に比較的低温で溶融し、定着後は均一な層を形成し、定着性、耐オフセット性に優れ、連続印刷した際にも画像濃度の変動がない良好な画像が得られ、高鮮明かつ透明性に非常に優れたものとなる。

【0031】本発明に用いられる帯電制御剤は、一般式(II)を繰り返し単位とするポリアミン化合物である。このうち、R³～R¹⁰が、同一又は異なって水素原子又はメチル基、エチル基が好ましく、すべてが水素原子である場合(ピペラジン残基)及びいずれか1つがメチル基で他が水素原子である場合(2-メチルピペラジン残基)が特に好ましい。R¹¹は、アルキル基及び/若しくはフェニル基が置換していてもよい炭素数2～15のアルキレン基、又は主鎖にフェニレン基が含まれていてもよい炭素数2～15のアルキレン基である。このうち、エチレン基、炭素数3～15のポリメチレン基、2つのメチレン基の間にフェニレン基を有するエチレン基が好ましい。好ましい基を例示すると、エチレン基、ト

リメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、p-キシリレン基、m-キシリレン基、o-キシリレン基等が挙げられる。

【0032】かかる一般式(II)で表されるポリアミン化合物の数平均分子量は500～100, 000の範囲であることが好ましく、5, 000～30, 000の範囲であることが特に好ましい。分子量が500未満ではポリアミンの融点が低すぎるため混練の際に飛散しやすく、また、100, 000を超えると混練の際の分散性が劣るため好ましくない。

【0033】かかる帯電制御剤は、一般的には、一般式(II)の基本化合物となるピペラジン系化合物を有機溶媒に溶解し、加熱温度下にアルキレン基を構成するためのジハロゲン化物(例・ジハロゲン化アルカン等)、或いはアルカンジスルホネート化合物(例・ヘキサノー1, 6-ジ-p-トルエンスルホネート等)を反応させた後、生成物をアルカリで中和することにより、容易に製造することが出来る。上記化合物の合成に用いられるピペラジン系化合物としては、該化合物構造中に存在する2つの2級アミノ基が保持されていれば本来特に制限はないが、中でもピペラジン、及び2-メチルピペラジンが特に有用である。該ピペラジン系化合物は、反応の際、2種以上を混合して反応させることも可能である。

【0034】アルキレン基を構成するための原料として用いられるジハロゲン化物としては、例えば、1, 2-ジクロロエタン、1, 3-ジクロロプロパン、1, 4-ジクロロブタン、1, 5-ジクロロペンタン、1, 6-ジクロロヘキサン、1, 7-ジクロロヘプタン、1, 8-ジクロロオクタン、1, 9-ジクロロノナン、1, 10-ジクロロデカン、1, 11-ジクロロウンデカン、1, 12-ジクロロドデカン、1, 13-ジクロロトリデカン、1, 14-ジクロロテトラデカン、1, 15-ジクロロペンタデカン、1, 6-ジブロモヘキサン、1, 8-ジブロモオクタン、1, 6-ジアイオドヘキサン、2, 2-ジメチルー1, 3-ジクロロプロパン、p-キシリレンジクロライド、m-キシリレンジクロライド、o-キシリレンジクロライド等が挙げられるが、この内1, 6-ジクロロヘキサン、1, 8-ジクロロオクタン、1, 10-ジクロロデカンが特に好ましい。かかるジハロゲン化物は必ずしも1種に限定して使用されるものではなく、2種以上を混合して用いることもできる。本発明で開示されるポリアミン合成の際の上記ピペラジン系化合物とジハロゲン化物の配合比(モル比)は、0.5～2.0、特に0.8～1.5が好ましい。

【0035】帯電制御剤を静電荷像現像用トナー中に内添する際の添加量は、ポリエステル樹脂100重量部に

対して、0.1～15重量部の範囲が好ましく、0.5～10重量部の範囲が特に好ましい。トナー中の帯電制御剤の割合が0.1重量部より少ない場合、帯電の際の立ち上がり性が悪くなり易く、トナーが飛散し易くなる傾向がある。一方、トナー中の帯電制御剤の割合が15重量部より多い場合、トナーの帯電安定性が劣る傾向にある。

【0036】また、本発明の静電荷像現像用トナーには、当該帯電制御剤の性能及びトナーの用途目的を損なわない範囲で、その他の帯電制御剤を併用することもできる。併用できる帯電制御剤としては、トリフェニルメタン系染料、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基及び／又はアミン基を含有する樹脂、等が挙げられる。併用できる正帯電制御剤としては下記の商品が挙げられるが、例示物に限定されるわけではない。

【0037】トリフェニルメタン系染料としては、例えば「OIL BLUE」（オリエント化学（株））、「Copy Blue PR」（クラリアント（株））等が挙げられる。ニグロシン系染料としては、「NIGROSYNE BASE EX」、「OIL BLACK BS」、「BONTORON N-01」、「BONTORON N-04」、「BONTORON N-07」、「BONTORON N-21」（以上 オリエント化学（株））等が挙げられる。4級アンモニウム塩化合物としては、「BONTORON P-51」（オリエント化学（株））、「TP-302」、「TP-610」、「TP-415」（以上保土谷化学（株））、「COPY CHARGE PSY」（クラリアント（株））等が挙げられる。4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する樹脂としては、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株））等が挙げられる。

【0038】本発明では、着色剤を用いることができる。着色剤としては、周知のものがあげられる。具体的には、黒の着色剤としては製法により分類されるファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック；青系の着色剤としてはフタロシアニン系のC. I. Pigment Blue 15-3、インダンスロン系のC. I. Pigment Blue 60等；赤系の着色剤としてはキナクリドン系のC. I. Pigment Red 122、アゾ系のC. I. Pigment Red 22、C. I. Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 48:3、C. I. Pigment Red 57:1等；黄系の着色剤としてはアゾ系のC. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 155、イソインドリノン系のC. I. Pigment Yellow 110、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 180等が挙げられる。着色剤の静電荷像現像用トナー中の含有量は、1重量部から20重量部の範囲内が好ましい。これらの着色剤は1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0039】本発明においては、離型剤を用いることができる。離型剤は、公知のポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、変性ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル、フィッシュアトロブシュワックス、グラフト重合ワックス、高級脂肪族アルコール、アミド系ワックス、天然ワックス等が使用できるが、中でも、高級脂肪酸エステル化合物および／または脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤はポリエステル樹脂中における分散性が良く、また、離型性、耐摺動性が良好であり好ましい。高級脂肪酸エステルワックスおよび／または脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤を静電荷像現像用トナー中に添加する場合、同量のポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等ポリオレフィン系ワックスと比較して、より良好な耐ホットオフセット性、定着強度が得られる。

【0040】高級脂肪酸エステル化合物を主成分とする離型剤は、天然ワックスでは、カルナバワックス、モンタンワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、イボタロウワックス、ラノリンワックス等が挙げられ、これらのワックスを、精製、粉碎することで樹脂中における分散はさらに向上する。合成系エステルワックスとしては、ペンタエリスリトール等の高級脂肪酸エステルが挙げられる。高級脂肪酸エステルとしては、例えば、「WEP-5」、「WEP-6」（以上 日本油脂（株））等が挙げられる。

【0041】脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤は、パラフィン、オレフィン、フィッシュアトロブシュワックス等の酸化反応により得られる高級アルコールを主成分とするものが挙げられる。脂肪族アルコールを主成分とする離型剤は、例えば、「ユニリン 425」、「ユニリン 550」（以上 ベトロライト（株））、「NPS-9210」、「バラコール5070」（以上 日本精蠟（株））等が挙げられる。

【0042】高級脂肪酸エステル化合物或いは脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤において、融点が65°C～130°Cの範囲にあるものが、耐オフセット性、定着強度への寄与が大きく、特に好ましい。

【0043】離型剤は単独で用いても組み合わせで用いても良く、バインダー樹脂に対して好ましくは0.3～15重量部、特に好ましくは1～5重量部含有させることにより良好な定着オフセット性能が得られる。0.3

重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ易くなる。15重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり易く、また、キャリア表面に付着することによりスペントキャリアが発生し、トナーの帯電特性に悪影響を与え易くなる。

【0044】本発明における静電荷像現像用トナーは、上記の様なポリエステル樹脂からなるバインダー樹脂、着色剤、離型剤、帯電制御剤以外の添加剤を含めることができる。例えば金属石鹸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、研磨剤として例えば酸化セリウム、炭化ケイ素等、磁性粉としてマグネタイト、フェライト等が使用できる。

【0045】本発明の静電荷像現像用トナーは、特定の製造方法によらず極めて一般的な製造方法に依って得る事ができる。例えばバインダー樹脂、帯電制御剤、必要に応じて着色剤等を、樹脂の融点（軟化点）以上で熔融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。具体的には、例えば上記のバインダー樹脂、帯電制御剤、着色剤、離型剤等の成分を、熔融混練を行う前に、あらかじめ、ヘンシェルミキサー等により均一に混合する。この混合の条件は特に限定されるものではないが、所望の均一さになるよう、いくつかの段階に分けて混合しても良い。ここで用いる着色剤及び／又は帯電制御剤は、樹脂中に均一に分散するようにあらかじめフラッシング処理してもよく、また樹脂と高濃度で熔融混練したマスターバッチを用いても良い。

【0046】上記混合物を2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合する。この際、樹脂中に、着色剤等が均一に分散すればよく、その熔融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80～180℃で30秒～2時間である。混練物は通常クーリングベルト、ローラー等により冷却を行うが、冷却条件により離型剤の分散状態が変化するため、所望の分散状態になるよう冷却条件を設定することができる。

【0047】また、必要に応じて、微粉碎工程における負荷の軽減及び粉碎効率の向上を目的とした粗粉碎を行う。粗粉碎に使用する装置、条件は特に限定されるものではないが、ロートブレックス、パルペライザー等により3mmメッシュバス以下の粒径に粗粉碎するのが一般的である。

【0048】次いで、ターボミル、クリプトロン等の機械式粉碎機、渦巻き式ジェットミル、カウンタージェットミル、衝突板式ジェットミル等のエア式粉碎機で微粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。微粉碎、及び分級の装置、条件は所望の粒径、粒径分布、粒子形状になるように選択、設定すれば良い。

【0049】静電荷像現像用トナーを構成する粒子の体積平均粒径は、特に制限されないが、通常5～15μm

となる様に調整される。

【0050】通常、この様にして得られた静電荷像現像用トナーに対しては、トナーの流動性向上、帯電特性改良などトナーの表面改質のために種々の添加剤（外添剤）が、例えばヘンシェルミキサー等の混合機を用いて混合される。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、アルミナ等の無機微粉体及びそれらをシリコンオイルなどの疎水化処理剤で表面処理したもの、樹脂微粉体等が用いられる。

【0051】中でも、正帯電トナーの外添剤として好適に用いられるものとしては、二酸化珪素を各種のポリオルガノシロキサンやシランカップリング剤等で表面処理した疎水性を有するシリカ等が挙げられる。具体的には、次のような商品名で市販されているものがある。AEROSIL; RA200HS, RA200H [日本アエロジル(株)]

WACKER; H2050, H3050, HVK2150 [ワッカーケミカルズ(株)]、CABOSIL; TG820F [キャボット・スペシャルティー・ケミカルズ・インク]、などである。

【0052】また、酸化チタンとしては親水性グレードであってもよく、オクチルシラン等で表面処理した疎水性グレードのものであってもよい。例えば、下記のような商品名で市販されているものがある。酸化チタン T805 [デグサ(株)]、酸化チタン P25 [日本アエロジル(株)] などである。また、アルミナとしては、酸化アルミニウムC [デグサ(株)] 等が挙げられる。

【0053】これらの外添剤の粒子径は、静電荷像現像用トナーの直径の1/3以下であることが好ましく、特に好適には1/10以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒子径の2種以上を併用してもよい。また、シリカの使用割合は静電荷像現像用トナーに対して、通常0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

【0054】本発明の静電荷像現像用トナーを二成分現像方式で用いる場合、以下に示すようなキャリアを使用することができる。キャリアのコア剤は、通常二成分現像方式に用いられる鉄粉、マグネタイト、フェライト等が使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトが好適に用いられる。コア剤の形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～500μmであるが、高解像度画像を印刷するためには30～100μmが好ましい。

【0055】また、これらのコア剤を被覆するコーティング樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラ

ール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテルポリビニルケトン、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、スチレン／アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリルポリオール樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂が帯電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明で用いられる樹脂被覆キャリアは、コア剤としてフェライト、あるいはマグネタイトを用い、シリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであることが好ましい。また、本発明の静電荷像現像用トナー中に磁性粉を添加することにより磁性一成分現像用トナーとして用いることができる。磁性粉としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属、もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの*

GPC装置：東ソー(株)製 HLC-8120GPC

カラム：東ソー(株)製 TSK Guardcolumn Super H-H

TSK-GEL SuperHM-M 3連結

濃度 : 0.5質量%

流速 : 1.0ml/min

THF不溶分率は、試料粉末1gを円筒濾紙にとり、ソックスレー抽出器でTHFを溶剤として8時間環流した後の濾紙上の残渣から算出した。酸価は、JIS K6901に、T_gはJIS K7121に準じ測定した。また、熔融粘度特性は、定荷重押し形細管式レオメータ((株)島津製作所製のCFT-500C)を用い、ピストン断面積1cm²、シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50°C、昇温速度6°C/min、試料重量1.5gの条件で行った。T₁₀⁵は定荷重押し形細管式レオメータによる粘度-温度曲線の粘度が10⁵poiseの時の温度を表す。

【0058】(樹脂(1))：直鎖状ポリエステル(の合成)

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・エチレングリコール：54重量部
- ・プロピレングリコール：152重量部
- ・ネオペンチルグリコール：150重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて15時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じ

*合金や化合物の粉末が用いられる。これらの磁性粉は、必要に応じて有機珪素あるいはチタン化合物等により疎水化処理したものも好適に用いられる。磁性粉の含有量はトナー重量に対して15~70重量%が良い。

【0056】さらに、本発明のトナーはキャリアと混合せずに現像スリーブ上に担持させ、現像スリーブとそれに圧接された帯電付与部材との間をトナーを通過させることにより帯電させ、次いで感光体の表面に形成された静電潜像を現像するような非磁性一成分現像方式の装置にも使用することが出来る。

【0057】

【実施例】次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、各合成例で得られたポリエステル樹脂を、テトラヒドロフラン(THF)に入れ12時間放置した溶液を濾過して得られたTHF可溶性成分の分子量を測定した。分析には、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ(GPC)法を用い、標準ポリスチレンにより作成した検量線から分子量を算出した。

る軟化点により追跡し、軟化点が105°Cに達した時反応を終了した。得られたポリエステルの分子量は、数平均分子量をM_n、重量平均分子量をM_wとしたとき、M_n：3600、M_w：7830であった。T₁₀⁵：115°C、酸価：6.8、DSC測定法におけるT_g：58.2°Cであった。

【0059】(樹脂(2))：直鎖状ポリエステルの合成)

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・プロピレングリコール：152重量部
- ・シクロヘキサジメタノール：145重量部
- ・ネオペンチルグリコール：150重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、200°Cにて20時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が80°Cに達した時反応を終了した。得られたポリエステルの分子量は、M_n：1870、M_w：4410であった。T₁₀⁵：92°C、酸価：6.8、DSC測定法におけるT_g：47.3°Cであった。

【0060】(樹脂(3))：架橋ポリエステル樹脂の合

成)

- ・テレフタル酸：498重量部
- ・エチレングリコール：75重量部
- ・ジエチレングリコール：32重量部
- ・ネオペンチルグリコール：180重量部
- ・エピクロンN-695（大日本インキ化学工業製品、フェノールノボラック型エポキシ樹脂）：12.6重量部

・カージュラE（シェルジャパン製品、アルキルグリシジルエステル）：15重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4gのテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し30mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が105°Cに達した時反応を終了した。得られたポリエステル樹脂は、Mn：3,200、Mw：212,400、THF不溶分0.8%、T10⁵：112°C、酸価：2.3、Tg：54.1°Cであった。

【0061】（樹脂（4）：架橋ポリエステル樹脂の合成）

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・ネオペンチルグリコール：120重量部
- ・エチレングリコール：150重量部
- ・プロピレングリコール：61重量部
- ・エピクロン830（大日本インキ化学工業製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂）：19.3重量部
- ・カージュラE：20重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4gのテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて12時間常圧で反応させた。その後順次減圧し30mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が165°Cに達した時反応を終了した。得られたポリエステル樹脂は、Mn：6,650、Mw：634,700、THF不溶分0.9%、T10⁵：177°C、酸価：9.3、Tg：67.2°Cであった。

【0062】（樹脂（5）：分岐ポリエステルの合成）

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・エチレングリコール：150重量部
- ・ネオペンチルグリコール：166重量部
- ・トリメチロールプロパン：80重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時

間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が120°Cに達した時反応を終了した。得られた分岐ポリエステル樹脂は、Mn：4320、Mw：221000、T10⁵：135°C、酸価は3.3、DSC測定法によるTgは60.2°Cであった。

【0063】（樹脂（6）：分岐ポリエステル樹脂の合成）

- ・テレフタル酸：664重量部
- ・エチレングリコール：120重量部
- ・ポリオキシプロピレン（2,2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン：688重量部
- ・トリメチロールプロパン：80重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が120°Cに達した時反応を終了した。得られた分岐ポリエステル樹脂は、Mn：4200、Mw：192200、T10⁵：132°C、酸価は7.9、DSC測定法によるTgは62.3°Cであった。

【0064】（帯電制御剤（A）：ポリアミン化合物の合成）還流冷却管、温度計、Dean Starkトラップ及び攪拌装置を取り付けた容量1リットルの四つ口フラスコに、無水ピペラジン100g、エタノール150gを仕込んだ後、攪拌しながら内容物を80°Cまで加熱し、同温度を維持しつつ、1,6-ヘキサクロロヘキサン175gを滴下する。滴下終了後更に4時間攪拌を継続し反応を終了した。次に、エタノール90gを留去した後、更に98%苛性ソーダ92gを脱イオン水200gに溶解した溶液を加えて、90°Cで1時間中和反応を行った。次いで、内容物をろ過し、更に水洗し、最後に110°Cで3時間乾燥してポリアミン化合物を169g得た。（融点148~150°C）

得られたポリアミン化合物をヘキサフルオロイソプロパノールにトリフルオロ酢酸ナトリウムを加えた溶媒（5mM）に溶解させ、GPC法により下記条件にて分子量を測定した。

GPC装置：東ソー（株）製 DP-8020、CO-8020、RI-8020、UV-8020、AS-8020、SC-8020

カラム：shodex GPC HFIP-LG+HFIP-806+HFIP-805（8mm×30cm）

濃度：0.5質量%

流速：1.0ml/min

検量線用標準試料：ポリメチルメタクリレート (shodex STANDARD M-75)
 数平均分子量 M_n は21,100、重量平均分子量は38,500であった。

【0065】評価1

(試料1) T_{10^5} 、 T_g 、保存性の評価

・樹脂(3)：97重量部
 ・カルナウバワックス1号粉(加藤洋行)：3重量部
 上記材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練する。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平均粒子径10.1 μ mの粉体を得た。

(試料2)

・樹脂(3)：95重量部
 ・カルナウバワックス1号粉(加藤洋行)：3重量部
 ・帯電制御剤(A)：2重量部
 上記材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練する。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平均粒子径10.3 μ mの粉体を得た。

(試料3)

・樹脂(3)：95重量部
 ・カルナウバワックス1号粉(加藤洋行)：3重量部
 ・ボントロンN-04(オリエント化学製、ニグロシン染料)：2重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練する。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平均粒子径10.0 μ mの粉体を得た。上記試料1～3について、 T_{10^5} 、 T_g 、保存性を評価した。 T_{10^5} は、上記方法により測定した。 T_g は、DSC測定法により測定した。

(保存性評価) 100 $^{\circ}$ Cのピーカーに10gの試料を入れ、45 $^{\circ}$ Cに保温した孵卵器内で24時間静置した後、トナーの凝集度合いを比較した。

評価基準 ○：凝集がなく良好。△：やや凝集が認められる。×：凝集が多く不良。結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

	T_{10^5} ($^{\circ}$ C)	T_g ($^{\circ}$ C)	保存性
試料1	108.7	53.9	△
試料2	108.5	57.1	○
試料3	102.6	48.2	×

【0067】・試料2は、試料1と比較して、 T_{10^5} はほぼ同じで、 T_g が約3 $^{\circ}$ C上昇した。また、保存性も良好であった。これに対し、試料3は、試料1と比較して、 T_{10^5} が約6 $^{\circ}$ C、 T_g が約5 $^{\circ}$ C低下した。また、保存性も不良であった。かかる結果から、本発明に用いる帯電制御剤(A)を用いると、従来の帯電制御剤を用いた場合と比べて、 T_{10^5} を変化させることなく、 T_g を上昇させることができることが明らかとなった。

【0068】実施例1～7及び比較例1～4

<トナーの製造>

・樹脂(1)：91重量部

・カーボンブラック

ブラックパールズ460(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)：5重量部

・帯電制御剤(A)：1重量部

・ワックス

カルナバワックス1号粉：3重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練する。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平均粒子径10.3 μ mのトナー原体を得た。得られたトナー原体100重量部とシリカRA200HS(アエロジル(株))0.3重量部をヘンシェルミキサーで混合の後、篩いかけをして、トナー(1)を得た。同様に、表2の配合にてトナー2～7(実施例2～7)、トナー8～11(比較例1～4)を得た。

【0069】

【表2】

トナー配合表

	樹脂	着色剤	ワックス	帯電制御剤	外添剤	粒径 (μm)	トナー
実施例 1	樹脂1 90	BP460 5	加ガバ ¹ 粉 3	帯電制御剤 (A) 2	RA200HS 0.3	10.3	トナー1
実施例 2	樹脂3 88	BP460 5	加ガバ ¹ 粉 5	帯電制御剤 (A) 2	HVK2150 1	10.2	トナー2
実施例 3	樹脂5 90	BP460 5	加ガバ ¹ 粉 3	帯電制御剤 (A) 2	RA200HS 0.3	10.1	トナー3
実施例 4	樹脂2 36 樹脂4 54	BP460 5	加ガバ ¹ 粉 3	帯電制御剤 (A) 2	RA200HS 0.3	10.1	トナー4
実施例 5	樹脂2 36.4 樹脂4 54.6	yellow HG 4	加ガバ ¹ 粉 3	帯電制御剤 (A) 2	RA200HS 0.3	10.2	トナー5
実施例 6	樹脂2 36.4 樹脂4 54.6	KET BLUE 4	加ガバ ¹ 粉 3	帯電制御剤 (A) 2	RA200HS 0.3	10.2	トナー6
実施例 7	樹脂2 36.4 樹脂4 54.6	Magenta R 4	加ガバ ¹ 粉 3	帯電制御剤 (A) 2	RA200HS 0.3	10.2	トナー7
比較例 1	樹脂2 36 樹脂4 54	BP460 5	加ガバ ¹ 粉 3	N-04 2	RA200HS 0.3	10	トナー8
比較例 2	樹脂2 36 樹脂4 54	BP460 5	加ガバ ¹ 粉 3	TP-415 2	RA200HS 0.3	10.1	トナー9

比較例 3	樹脂2 36.4 樹脂4 54.6	yellow HG 4	加ガバ ¹ 粉 3	TP-415 2	RA200HS 0.3	10.2	トナー 10
比較例 4	樹脂6 90	BP460 5	加ガバ ¹ 粉 3	N-04 2	RA200HS 0.3	10.4	トナー 11

BP460 : ブラックパールズ460

加ガバ¹粉 : カルナバワックス 1 号粉

N-04 : ポントロンN-04(オリエント化学(株))

TP-415 : (保土谷化学(株))

RA200HS : (日本アエロジル)

HVK2150 : (クラリアント(株))

yellow HG : TONER YELLOW HG(クラリアント(株))

KET BLUE : KET BLUE 111 (大日本インキ化学工業(株))

Magenta R : Fastogen Super Magenta R (大日本インキ化学工業(株))

配合量の単位は重量部

【0070】 (評価2) $T10^5$ 、 T_g 、定着・オフセ
ット性能

トナー1～11の $T10^5$ 、 T_g を上記方法に従って測
定した。結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

23
トナーの特性

	T10 ⁵ (°C)	Tg (°C)
実施例1	110	61.3
実施例2	108.4	57.3
実施例3	119.1	62.8
実施例4	114.8	58
実施例5	115	58.2
実施例6	115.3	58.4
実施例7	114.9	58.1
比較例1	107.7	49
比較例2	114.4	54.3
比較例3	113.9	54.1
比較例4	118.5	57.7

【0072】耐オフセット性能

市販複写機改造機にてA4紙に幅2cm、長さ20cmの帯状未定着画像サンプルを作成し、自作のヒートロール定着ユニットを用いて、ホットオフセット現象の有無を確認した。

<定着条件>

条件1

ロール材質	上四弗化エチレン 下HTVシリコン
ロール形状	径50mm 長さ370mm
上ロール荷重	15kg
ニップ幅	8mm
紙送り速度	90mm/sec

オフセット開始温度は定着画像サンプルを観察し、目視*

定着オフセット性能

	非オフセット領域(°C)		定着開始温度(°C)
実施例1	100	190	115
実施例2	100	200	105
実施例3	110	210	115
実施例4	110	210	115
実施例5	110	210	115
実施例6	110	210	115
実施例7	110	210	115
比較例1	110	210	115
比較例2	110	200	115
比較例3	110	200	115
比較例4	120	210	125

【0074】トナー4～7は、トナー9～10と比較して、T10⁵はほぼ同じであるが、Tgは上昇している。また、ニグロシンを使用したトナー8はT10⁵、Tgとも低い値を示している。かかる結果から、本発明に用いる帯電制御剤(A)を用いると、従来の耐電制御剤を用いた場合と比べて、T10⁵を変化させることなく、Tgを上昇させることができることが明らかとなっ

*にてオフセット現象が認められる温度とした。結果を表4に示す。

定着強度

市販複写機改造機にて、耐オフセット試験と同様の未定着画像を得た。これを上記条件で定着温度を変えて定着させた。この定着画像にメンディングテープ(住友スリーエム、810)を一定の圧力で貼り付けた後、一定方向から一定の速度で剥離させた。剥離定着強度は次式で計算される画像濃度残存比率で判定した。画像濃度はマクベス画像濃度計RD-918にて測定した。

剥離定着強度試験残存比率=剥離試験後画像濃度/剥離試験前画像濃度

剥離定着強度としては、残存比率80%以上で実用上問題のないレベルとし、その最低温度を定着開始温度とした。結果を表4に示す。

【0073】

【表4】

た。

【0075】(評価3) 帯電量

モノメチルシリコーン樹脂で被覆したフェライトキャリア：97部

トナー：3部

を100ccポリプロピレンボトルにいれ、300rpmのボールミルにて攪拌し、ブローオフ帯電量測定機に

て経過時間毎の帯電量を測定した。結果を表5に示す。

【0076】

【表5】

帯電量($\mu\text{C/g}$)

	3min	10min	30min	60min
トナー1	11.2	14.2	15.1	15.4
トナー2	12.8	15	16.2	16
トナー3	9.3	13.6	14.5	14.2
トナー4	10.5	12.8	14	14.2
トナー5	17.4	19.9	19.5	18.3
トナー6	15.5	18.2	18.5	18.3
トナー7	17.1	19.4	19.5	18.8
トナー8	6.7	11.4	13.4	13.6
トナー9	1.5	2.7	2.5	2
トナー11	5.8	9.7	10.3	9.8
トナー12	7	11.9	14	13.7

【0077】帯電制御剤Aを使用したトナーは帯電の立ち上がりが早く、帯電量も高いことが明らかとなった。

【0078】(評価4) 帯電量分布

モノメチルシリコン樹脂で被覆したフェライトキャリア：97部

トナー：3部

を100ccポリプロピレンボトルにいれ、ボールミルで3分攪拌した現像剤をホソカワミクロン製E-SPA RTアナライザーで分析した。結果を表6に示す。

【0079】

【表6】

帯電量分布

	Q/M	逆帯電成分($\mu\text{C/g}$)
トナー1	18.25	0.64
トナー2	19.07	0.77
トナー3	19.25	0.68
トナー4	19.52	0.55
トナー5	37.4	0.51
トナー6	34.2	0.44
トナー7	38.1	0.48
トナー8	18.21	6.25
トナー9	3.4	1.86
トナー10	8.5	1.99
トナー11	17.78	4.75

*

帯電安定性

時間(hr)	トナー4($\mu\text{C/g}$)	トナー8($\mu\text{C/g}$)	トナー9($\mu\text{C/g}$)
1	10.2	8	2.1
5	13.6	11.7	3.6
10	14.7	13.8	5.6
20	15.1	15.8	6.2
30	15.4	16.3	6.4
40	15.2	17	6.2
50	15.1	17.8	5.8

【0084】実施例4のトナーは、帯電レベルが安定していた。これに対し、比較例1のトナー(ニグロシン使用)は、帯電の立ち上がりが悪く、かつ帯電量が徐々に上昇して安定性が悪かった。また、比較例2のトナー(4級アンモニウム塩使用)は、帯電レベルが低かつ

*【0080】帯電制御剤Aを使用したトナーは逆帯電成分が少なく、トナーの飛散、印刷時の地汚れが生じにくいことが明らかとなった。

【0081】(評価5) 混練物、トナーの色(カラートナーへの対応=TP-415との比較)

実施例5のトナー(トナー5)と比較例3のトナー(トナー10)について色の比較を行った。トナー4は、トナー7と比較して、色再現性が良く、鮮明なカラー画像を得ることができた。

10 【0082】(評価6) 自作の疑似現像機を使用し、帯電安定性を評価した。

キャリア：モノメチルシリコン被覆フェライトキャリア

トナー濃度：3%

現像剤量：1kg

トナー4、8、9を10分おきに3g供給し、同量のトナーを回収ロールで回収した。所定時間経過後、トナー供給直前の現像剤をサンプリングし、帯電量を測定した。結果を表7に示す。

20 【0083】

【表7】

た。

【0085】(評価7) 印刷評価

上記現像剤について、ゼロックス製コピー機XC-810を用いて印刷評価を実施した。

50 キャリア：モノメチルシリコン被覆フェライトキャリア

ア

トナー濃度：8%

現像剤重量：125g

ボールミルで3分間攪拌後、投入。

サンプリング：印字開始後、1枚目、30枚目の定着画像で評価した。

画像濃度はマクベス濃度計RD-918で測定、地汚れは印字前後の白地部濃度から求めた。結果を表8に示す。なお、地汚れについては、○：ほとんど認められない、×：地汚れが目立つ、××：きわめて悪い、という基準で評価した。

【0086】

【表8】

画像評価

	画像濃度		地汚れ	
	1枚目	20枚目	1枚目	20枚目
実施例1	1.55	1.53	○	○
実施例2	1.52	1.5	○	○
実施例3	1.51	1.48	○	○
実施例4	1.51	1.47	○	○
実施例5	1.38	1.36	○	○
実施例6	1.40	1.37	○	○
実施例7	1.35	1.35	○	○
比較例1	1.58	1.55	××	××
比較例2	1.65	1.59	××	×
比較例3	1.62	1.60	××	×
比較例4	1.55	1.54	××	×

【0087】帯電制御剤Aを使用したトナーは印字開始直後から地汚れが少ないのに対し、その他のCCAを使用した場合は、当初地汚れが激しく、印字を重ねると地汚れが減少する傾向にあった。また、実施例5～7のト

ナーは、は色再現性が良く、鮮明なカラー画像を得ることができた。

【0088】

【発明の効果】環境ホルモンとして注目されているビスフェノールA誘導体及びその誘導体、並びに帯電制御剤に起因するアニリン、トリブチルアミンなど有害な揮発性成分、を含まない環境に優しいトナーである。非ビスフェノールA系ポリエステル樹脂はシャープメルトで、かつ紙との親和性が良好であることから、低温定着性・定着強度に優れる反面、同等の熔融粘度をもつビスフェノールA系ポリエステルに比べガラス転移温度が低くなり、トナーの保存性、耐ブロッキング性が悪くなる傾向があった。ビペラジン系ポリアミン化合物を帯電制御剤として使用すると、公知の帯電制御剤に比べ、熔融粘度をほとんど変えることなく、ガラス転移温度を高めることができるため、非ビスフェノールA系ポリエステル樹脂の欠点を補うことができる。帯電の立ち上がりが早く、帯電安定性に優れるため、低速から高速にいたる広範囲な静電荷像現像装置において、高品位な画像を提供することができる。ビペラジン系ポリアミン化合物はポリエステル樹脂中に微小かつ均一に分散することから、正帯電ポリエステルトナーで多くなりがちな逆極性、低帯電成分が非常に少なく、カブリの少ない画像が得られる。また、現像装置内のトナー飛散を低減できる。本発明に用いる帯電制御剤は、無色のCCAであり、透明性の高いポリエステル樹脂及び黒以外の着色剤との組み合わせでも色相を変えることがなく、また、高い帯電付与力を有するため、これを用いた静電荷像現像用トナーは、カラートナー用帯電制御剤として好適である。